

<報文>學振水素分析法に於る二，三の改良について

著者	的場 幸雄，不破 祐
雑誌名	東北大學選鑛製鍊研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	9
号	2
ページ	241-259
発行年	1954-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32196

學振水素分析法に於る二、三の改良について

的 場 幸 雄* 不 破 祐**

On Some Improvements of Apparatus for the Vacuum Heating Method of Hydrogen Analysis in Iron and Steel. By Sachio MATOBA and Tasuku FUWA.

The heat extraction method for the analysis of hydrogen in iron and steel was standardized in 1938 by the 19th Sub-committee of "Gakujutsu-Shinkokai".

By the measurement of the exhausting capacity of the mercury diffusion pump and the automatic "Sprengel" pump, it becomes clear that the dead space which is exhausted by the "Sprengel" pump should be as small as possible. In a gas collecting system using these two pumps in series, if the dead space is as small as 30–40 cc and the inner diameter of the capillaries for the mercury dropping tube of "Sprengel" pump are 1.8–2.2 mm, it is possible to collect gas extracted from the metal to the amount of about 6–7 cc in 30 min.

As it usually takes about one hour or more to extract hydrogen in the metal, if two or three series of extracting systems could be made, each consisting of only one diffusion pump and gas reservoir of 3–5 l, they might be collected by only one collecting system.

The weak point of the standard heat extraction method is the time required for analyzing a sample, but, it is possible to make two or three analyses at the same time by the above mentioned arrangement.

By the setting of a special micro gas burette series, when explosion pipette and combustion pipette are compared for hydrogen, carbon monoxide and their mixtures with nitrogen the range of error is within 0.007 cc. And it is clear a combustion pipette, with a platinum wire spiral of 0.125 mm diameter, ought to be used in heating and promoting the oxidation, because explosion by the spark gap causes very complicated oxidation of the combustible gases existing in nitrogen and tends to reduce the value of nitrogen content and to increase the value of hydrogen content.

Four absorption pipettes of different types are compared in this study by using 33% KOH aq. solution as the absorption reagent for CO₂ and the best one among them is determined.

Comparisons of the spring balance used to absorb H₂O by P₂O₅ and by dissociation of water vapour on the heated tungsten wire spiral for the determination of water vapour in extracted gases are made.

(Received Dec. 7, 1953)

1. 結 言

日本學術振興會第 19 小委員會が特殊鋼の改良を目的に組織され、當初白點の問題に關聯して鋼の含有する水素が論議され、この必要に應じて制定されたものが眞空加熱による水素定量法である。(昭和 13 年 10 月決定) 以來この方法が學界業界に與へた功績は大きく、この方法が決定される迄の 10 回にわたる會議記事及び議事録は第 19 小委員會報告 VIII,¹⁾ 裝置については宗宮博士^{2) 3) 4)} により詳細に報告され、諸般にわたる豫備實驗と共に後進にとつて貴重な文献となつてゐる。

併し乍らこれらの報告にも明かな様に、猶多くの研究の餘地を残して、當座の要求に決定を急がれた點もなくはない。

検討さるべき點は裝置の改良、抽出時の加熱溫度、共存元素の影響及び水蒸氣或は炭化水素として抽出される水素の有無並びにその定量法、更に可熔合金を加える低溫熔融法及び眞空熔融法との比較検討等であり、就中その試料採取法は最も困難な問題である。

裝置については報告 VIII 掲載の豫備實驗をも逐次追試し、本法が工業分析として更に正確度を高め、且分析能率を向上させる爲の改良案を既に鐵鋼協會第 36 回大會(昭和 23 年 11 月)に

* 東北大學工學部金屬工學科 選鑄製鍊研究所兼職

** 東北大學工學部金屬工學科

1) 學振 19 小委報告, VIII (1939).

2) 宗宮尙行: 鐵鋼, 27 (1941), 184.

3) 宗宮尙行: 鐵鋼, 27 (1941), 293.

4) 宗宮尙行, 中村良夫, 白石眞三郎: 鐵鋼, 27 (1941), 301.

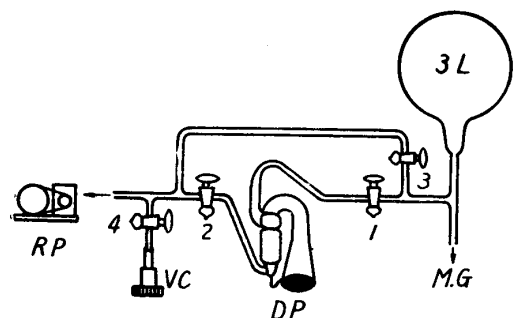
提案し、更に抽出温度及び共存元素の影響について⁵⁾は鐵鋼協會第41回大會(昭和26年4月)に発表した。

本報告は先に発表した装置についての二、三の改良についてであるが、學振法が採用したこのガス抽出、捕集及び微量オルザット分析法は、我國に於ても各所で行われる様になつた眞空熔融法にも最も多く採用されているにも拘らず、特に捕集されたガスの正確な分析については餘り顧みられていない。

2. ガス捕集装置

學振法はガス捕集に水銀擴散ポンプと水銀滴下ポンプを用い、その間に水分吸収用として P_2O_5 の吸収管を入れ、又ガイスラー管を分枝して眞空度を見る様にしてある。水銀擴散ポンプの排氣能力は 10^{-5} mmHg 、水銀滴下ポンプの排氣能力は約 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$ ⁴⁾ で、後者の排氣能力は後述の如く、排氣容積の大きさにより著しく相違があるが、排氣速度は水銀擴散ポンプに比し餘程遅い。従つて捕集能力は排氣速度の小さい滴下ポンプによつて左右されるので、兩ポンプの適當な配置が必要である。

水銀擴散ポンプ 第1圖は水銀擴散ポンプの排氣能力を3l フラスコについて測定した時の装置である。豫め擴散ポンプ DP を働かせて McLeod 眞空計 MG で 10^{-5} mmHg 迄排氣する。

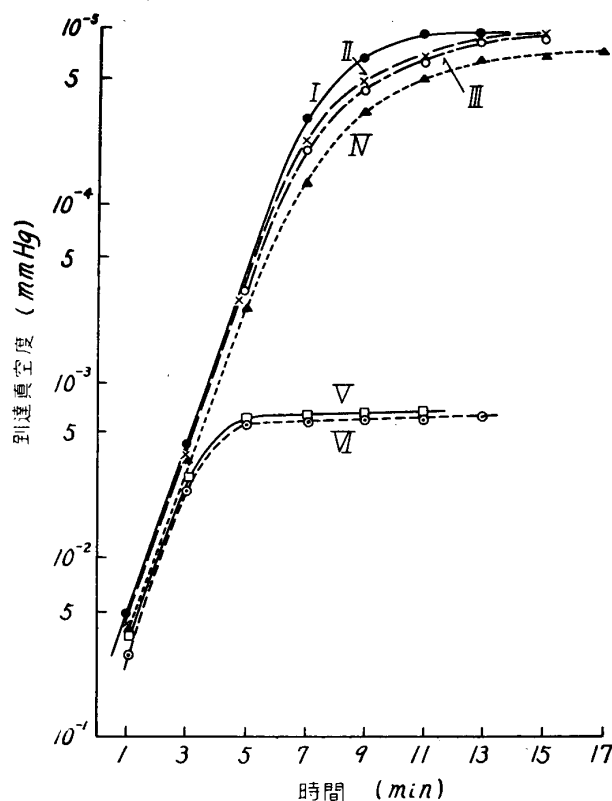


第1圖 水銀擴散ポンプ排氣能力測定装置

DP: 水銀擴散ポンプ
RP: 油廻轉ポンプ
MG: McLeod 眞空計
VC: 眞空調節弁

次にコック1, 2を閉ち、3及び4を開いて油廻轉ポンプ RP を働かせたまゝ眞空調節弁 VC を調節して適當に漏洩させる。定常になつたら MG で眞空度 $p \text{ mmHg}$ をよみコック2を開き、3を閉ち、直ちに1を開いて、後2 min 毎に眞空度を MG で測る。第2圖にその結果の一例を示す。之は補助眞空度 $p \text{ mmHg}$ のもとに、擴散ポンプ DP が、約3lの空間に占める $p \text{ mmHg}$ の空気を排氣する場合の排氣狀況を示すものである。 $p \text{ mmHg}$ が低壓程速かに擴散ポンプの最低壓力(最高眞空度) 10^{-5} mmHg に到達するが、補助眞空度が高くなるに伴つて最低壓力迄排氣するのに時間を要する。今

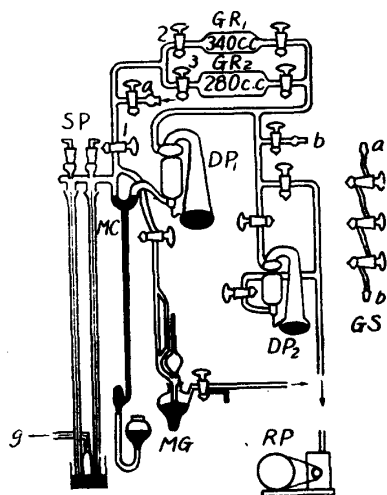
15 min 間に最低壓力迄排氣し得る擴散ポンプの補助眞空度の中で最も高い $p \text{ mmHg}$ の値を、6個



第2圖 同一水銀擴散ポンプに於る補助眞空度 p と排氣狀況

I ● $p=0.69 \text{ mmHg}$
II × $p=0.85 \text{ mmHg}$
III ○ $p=0.98 \text{ mmHg}$
IV ▲ $p=1.02 \text{ mmHg}$
V □ $p=1.11 \text{ mmHg}$
VI ⊙ $p=1.18 \text{ mmHg}$

5) 的場幸雄, 不破 祐, 佐藤昭喜: 學振19小委, No. 2317 (1950) に一部掲載。

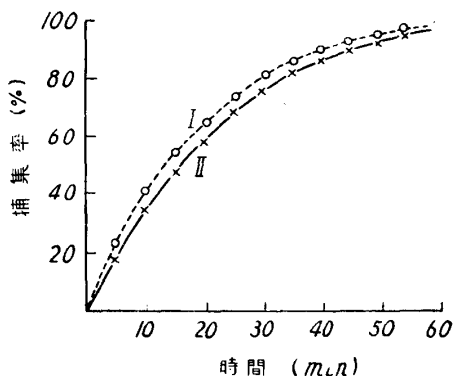


第3圖 水銀滴下ポンプ排気能力
測定装置

GS: 試料ガス採取器
GR: 容積既知ガス溜
DP: 水銀擴散ポンプ
SP: 水銀滴下ポンプ
RP: 油廻轉ポンプ
MC: 水銀カッター
MG: McLeod 眞空計
a, b: 摺合せ
g: ガスビュレット

のガラス製二段式水銀擴散ポンプについて測定したら、何れも $p=0.7\sim 1.2\text{mmHg}$ の範囲にあつた。

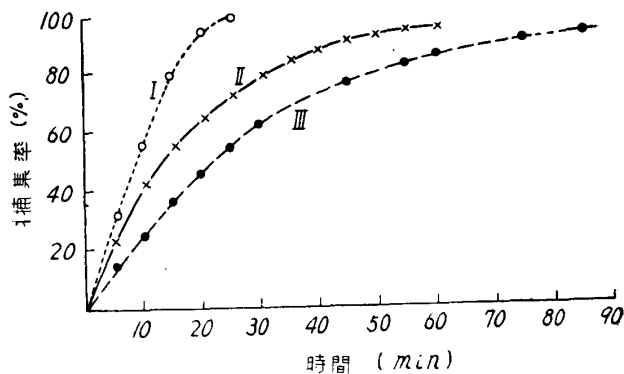
水銀滴下ポンプ 第3圖は水銀滴下ポンプの排気能力を測つた装置である。先づ試料ガス採取器 GS にガスを採取して摺合せ a を装置の a に連結する。全装置を水銀擴散ポンプ DP_2 で 10^{-5}mmHg 迄排気後、 a からガスを導入する。コック1を開くとガスは約30ccの空間に擴がる。之を滴下ポンプ SP で捕集する。コック2を開くとこの空間 V は約370ccになり、3を開くと V は650ccになる。第4圖は水銀の滴下回数と捕集速度の關係を知る爲に行つたもので、與えたガス量が大にも拘らず、滴下回数の多い方が捕集率はよくなつてゐる。第5, 6圖は滴下ポンプの捕集速度と排気する空間 V の關係を見たもので、 V が捕集速度に著しく影響を及ぼす。又滴下管は1本では60minを経ても捕集し盡せないが、2本にすると遙かに速くなる。以上の結果から滴下ポンプのみにて排気する空間 V が小なる程能率的である事が明かであるが、



第4圖 捕集速度に及ぼす水銀滴下
回数の影響

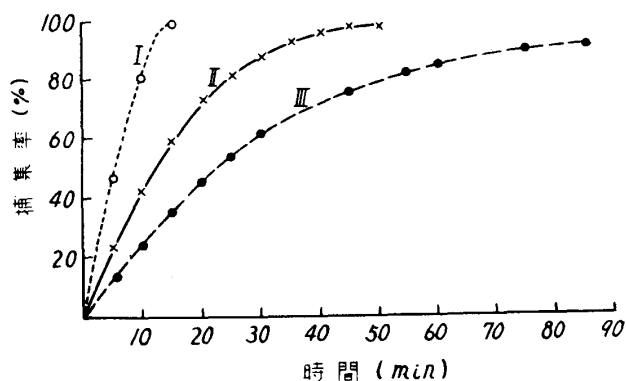
滴下管 2mm 1本
 $V=370\text{cc}$

	滴下回数 (回)	ガス量 (cc)
I	133	4.20
II	108	3.17



第5圖 捕集速度に及ぼす空間 V の影響

滴下管 1本
ガス量 4.20cc
I $V=30\text{cc}$
II $V=370\text{cc}$
III $V=650\text{cc}$

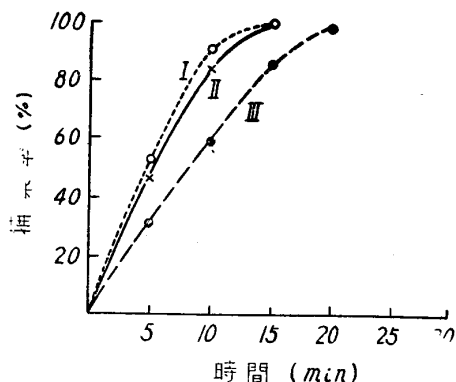


第6圖 捕集速度に及ぼす空間 V , 水銀滴下本数の影響

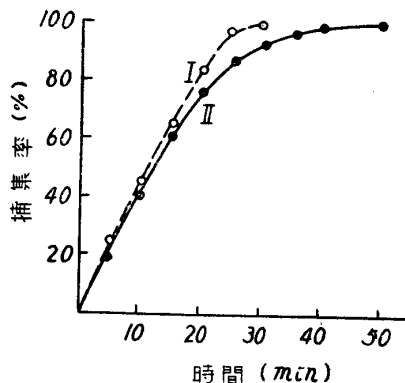
ガス量 3.18cc

	V (cc)	滴下管本数 (本)
I	30	2
II	650	2
III	650	1

第7圖は $V=30\text{cc}$ の場合に試料のガス量が捕集速度に及ぼす影響を見たもので、このポンプによる 15 min 間に捕集し盡くすガス量の限界は約 4cc 位である。第8圖は同一量のガスを滴下ポ

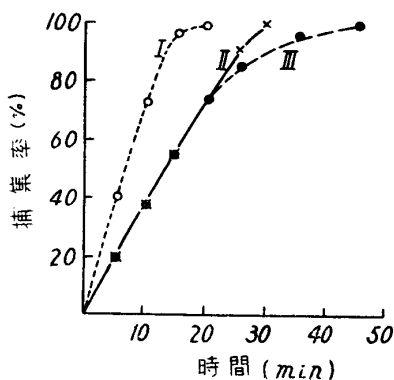


第7圖 捕集速度に及ぼす捕集
ガス量の影響
滴下管 2 本
 $V=30\text{cc}$
I 3.18cc
II 4.20cc
III 7.36cc



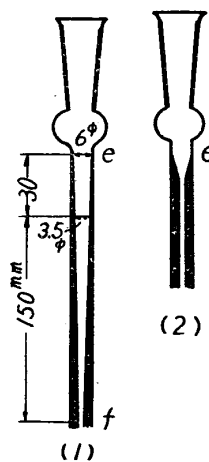
第8圖 捕集速度に及ぼす水銀
擴散ポンプ DP の影響
滴下管 2 本
 $V=370\text{cc}$
ガス量 7.37cc
I SP 及 DP 併用
II SP のみ

ンプ SP のみで捕集した場合と、コック 1 を閉ち、水銀カット MC の水銀を下げ、擴散ポンプ DP と SP 併用で捕集した場合との比較である。第9圖は $V=30\text{cc}$ で、DP 併用の場合にガス量の及ぼす影響を見たもので、又同圖には同一量のガスを DP は併用するが $V=30\text{cc}$ の場合と、 $V=650\text{cc}$ の場合の比較を示している。



第9圖 捕集速度に及ぼすガス
量及空間 V の影響
水銀擴散ポンプ併用滴下管
2 本

	ガス量 (cc)	V (cc)
I	4.20	30
II	7.37	30
III	7.37	650



第10圖 水銀滴下管
滴下管は更に f か
ら下 800~880mm

場合だけはガス試料採取に b を使用する。之は擴散ポンプが働いても V が大であると SP の捕集速度が低下することを示している。

滴下管用の毛細管については内径 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2.1, 3.0mm を夫々 2 本宛用いて検討した。 $V=370\text{cc}$ の空間に 10^{-1}mmHg の空気を入れ、1hr 後の到達眞空度を測定したが、第1表は之を示す。但し本測定は第10圖 (2) e の直下に夫々の太さの毛細管をつないで、蒸溜精製後の水銀を用いて行つたものである。内径 3mm の落下管を充分に働

第1表 水銀滴下ポンプ滴下管の内径と到達眞空度

毛細管内径 (mm)	0.8	1.0	1.2	1.5	1.8	2.1	3.0
眞空度 $\times 10^{-3}\text{mmHg}$	5.0	2.0	1.2	1.0	1.1	1.0	1.7

かすためには水銀の供給量が不足するので、2 本の吸上げ装置を使用した。其の後、他の 2 臺の滴下ポンプについて同様の測定を行つた結果を第2表に示す。

以上の結果より滴下ポンプの具備すべき条件は (i) 第11圖 c の封込みと枝 d 及び滴下管の中心線が合っている事、(ii) e の形は第10圖 (2) より (1) の様に緩かにしぼつたもので、使用上第11圖 a のコックを調節して b の部分から溢出する水銀滴が滴下管の ef 部分を圓滑に落下するよ

第2表 水銀滴下ポンプ滴下管の内径と到達真空度

	毛細管の内径	1.8 mm		2.1 mm	
		30 min後	1 hr後	30 min後	1 hr後
真空度 $\times 10^{-3}$ mmHg	滴下管 (1)	0.4	0.1	0.4	0.1
	滴下管 (2)	—	1.1	—	1.0
	滴下管 (2')*	6.5	3.0	7.0	4.0

(2')* は水銀滴が e の中心に落下せず一時停滯して後落下する。

が、1.5~3.0 mm の範囲では毛細管の内径により前述の様な明瞭な差違は表われない。但し 1.0mm 以下になると幾分捕集速度が低下する氣味が見えるので、内径の餘り小さいものは適當でなく、又内径が 3mm 位になると使用中汚れて来る水銀によつて、毛細管の内壁が汚れてガスが内壁の一部に附着したまゝ停滯して、水銀のみが落下する事がよくあるので捕集率が低下する。

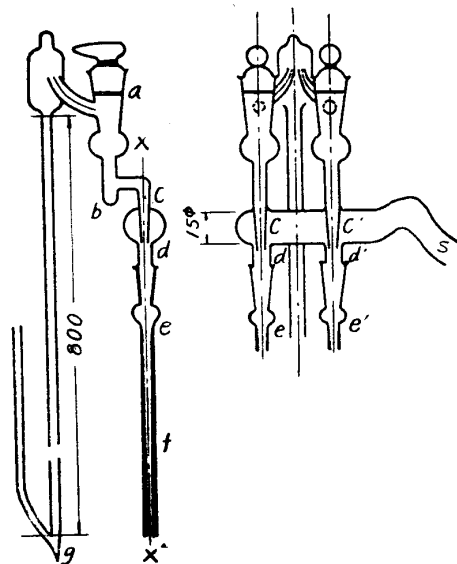
以上の理由で内径は 1.8~2.2mm 前後のものが最も適當と思われる。

第 11 圖のcock a についてはグリース防止を種々試みたが、グリースによる水銀の汚濁は避け難いので、b の溢出部を適宜細工してcock a を除去し得るが一般的ではない。従つて g の突起を設けておくと、必要な際装置を分解せずに洗滌出來て便利である。

以上の様な實驗結果により明かな様に、水銀擴散ポンプは $0.7 \sim 1.2 \text{ mmHg}$ の補助真空をあたうれば、3 l の空間に對して 15 min 間で最高真空度 10^{-5} mmHg 迄排氣し得るが、之に比べて水銀滴下ポンプは低壓になると排氣速度が遙かに遅くなる。従つてガスの捕集率は水銀擴散ポンプよりは水銀滴下ポンプの排氣能力に左右される。即ち水銀擴散ポンプの高真空側は常に 10^{-5} mmHg 迄排氣されているにも拘らず、低真空側は水銀滴下ポンプの排氣能力により差違はあつても常に 10^{-5} mmHg より高壓を示す。この壓力は兩ポンプの間の空間 V と兩ポンプの排氣速度の差によつて異なる譯である。従つてこの空間 V にはこの時の水銀滴下ポンプの到達真空度のガスが常に捕集されずに残る譯である。學振法のこの部分の空間は約 300cc を越えているので、1hr 後の到達真空度を 10^{-3} mmHg とすれば殘留ガスは 0.3cc となる。小林博士⁶⁾によれば鍛材の如く鋼中の水素が 1cc/100gr 以下に減少して、その少量の水素を論ずる時は 0.15~0.25cc の水素をも看過し得ない事を指摘されているので、この空間を出来るだけ小さくする必要がある。従つて兩ポンプは同質の硬質ガラス製とし、加工出来る範圍に近接させた。封込み c のある水平部分を約 15mm 徑に細め、擴散ポンプの低壓管に直結する。(V は約 30cc) 更に P_2O_5 入れの吸氣管を取除いたが、この爲に何ら不都合はなく、又水銀滴下管の水銀滴下の狀況で真空度は一應見當がつくから、ガイスラー管も除去した。

ガス抽出用及捕集用ポンプの分離による分析能率の向上化 前述の様な捕集裝置の改良で、第 9 圖に示す様に少くとも 7cc のガスは 30 min で捕集し得る事が明かになつた。然るに真空加熱法によるガス抽出速度⁵⁾は更に遅く、 800°C では 60 min の抽出でも充分でない。従つて本法の定量時間は一つに水素の擴散速度によるもので、擴散速度を大にする爲に溫度を上げる必要がある。學振法の特長の一つは手近かなニクロム線の抵抗爐を使用する點にあるが、この爐で望み得る最高溫度は $1,000 \sim 1,050^\circ\text{C}$ である。従つて從來の抽出溫度 800°C を $1,000 \sim 1,050^\circ\text{C}$ に上げて抽出

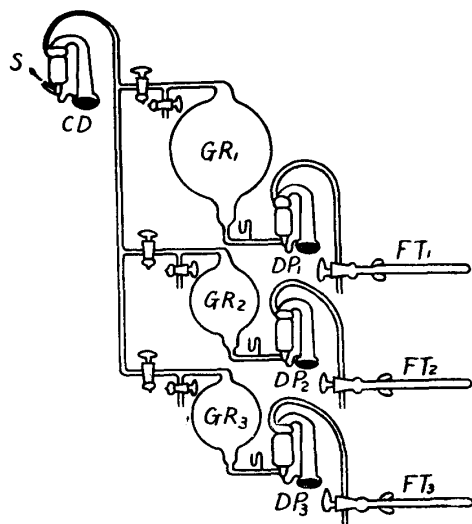
う調節すべきである。然るに b の部分で溢出する水銀滴の調節には限度があるから、e の内径は第 10 圖の如き寸法が最も好結果を得た。そこで第 10 圖 (1) の f の位置に毛細管を種々つなぎ替へて排氣能力を試みた



第11圖 水銀滴下ポンプ

6) 小林佐三郎：學振 19 小委報告, VIII (1939), 63.

時間を短縮する。然るに試料によつて異なるが、大部分の鋼はこの温度でも 30min では充分でないから、著者等の先に発表した分析法⁷⁾に於て配列した様に、第 12 圖の様な捕集用の擴散ポンプ



第12圖 ガス抽出及び捕集用ポンプ分離による定量装置

FT: 石英加熱管

DP: ガス抽出専用水銀擴散ポンプ

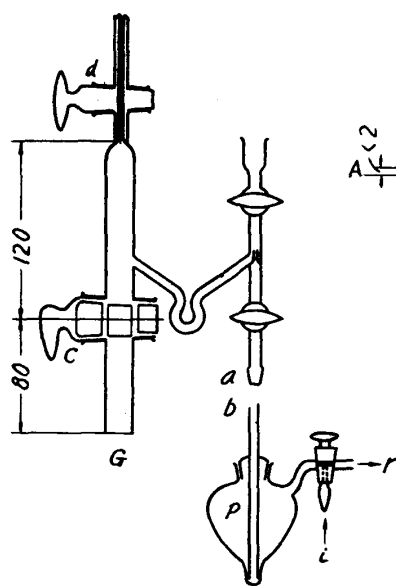
GR: ガス溜 (3l~5l)

CD: ガス捕集専用水銀擴散ポンプ

S: 水銀滴下ポンプに直結

CD の他に、抽出専用の擴散ポンプを前述の方法で可働壓力を測つた上で、並列に 2~3 個並らべ適當なガス溜を設けると、分析能率は 2~3 倍向上する。藤井氏等⁸⁾の報告によると、同様な方法で日常作業の能率向上化が行われている。

ガス捕集器 ガス捕集器は學振法では第 13 圖に示す様な減壓裝置の附いたものを用いている。水銀が清浄な間はこの減壓裝置は比較的有効であるが、汚濁した水銀はガスを機械的に包藏し易く、却つて水銀の履歴による誤差の原因となる。之を避ける爲に第 14 圖の様な水銀蒸溜器を水銀吸上げ用に使い、且第 13 圖 p の様な補助真空器を用いてコック c の下に捕集されたガスの捕集に完全を期した。この様に常に蒸溜水銀を用うれば有効であるが、蒸溜式水銀供給裝置は第 14 圖の水銀加熱部を徑 80mm にしても水銀の蒸溜速度が滴下に充分供給出来ない爲、捕集速度が低下する缺點がある。この減壓捕集用式の最大の缺陷は水銀の中をガスが通過する事、徑 20mm の枝管を有するコック c のグリースに依る水銀の汚濁、及びコックの栓の孔の内徑を枝管の内徑に揃える

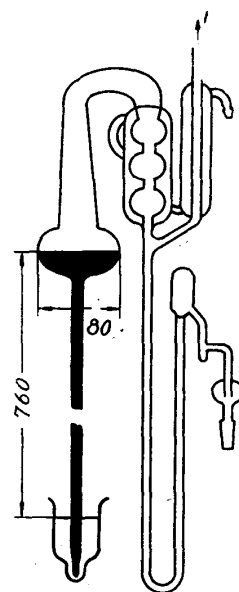


第13圖 捕 集 器

G: 學振法捕集器

r: 油廻轉ポンプに連結

i: 空 氣



第14圖 蒸溜式水銀

供給滴下ポンプ

r: 油廻轉ポンプに連結

事が可成り困難な事である。従つて捕集器 S の如き最も簡単な用器を使つて捕集率及びガスの履歴を比較検討した。用器 S 及び L は滴下管の尖端のレベル A-A' が用器の天井から 2mm の場合と 20mm の差違だけである。

7) 不破 祐: 鐵鋼, 35 (1949), 30.

8) 藤井毅彦, 加島忠信, 三輪 博: 學振 19 小委, No. 2645 (1952).

本測定は約 10~12cc の電解水素を分析装置内に入れ捕集した後、清浄な窒素約 1~3cc を装置内に入れる。之を捕集し、この捕集ガス量及び水素を定量して捕集率及び履歴試験とした。第 3 表は約 30 日間使用した滴下ポンプを用いて測定した例である。同様の實驗を蒸溜直後の清浄

第 3 表 各種捕集器によるガス捕集率及び履歴試験

捕集器	最初の N_2^* (cc)	捕集ガス * (cc)	捕集率 (%)	H_2^* (cc)	H_2 /捕集 ガス(%)
G	2.86	2.80	97.9	0.02	0.71
	2.54	2.60	102.4	0.01	0.38
	1.98	1.93	97.5	0.02	1.04
S	2.74	2.70	98.5	0.02	0.74
	2.28	2.24	98.2	—	—
	1.05	1.03	98.1	—	—
L	3.24	3.10	95.7	0.03	0.97
	2.15	2.08	96.7	0.02	0.96
	2.02	2.04	101.0	0.02	0.98

但 *0.2cc 日盛 \times 0.1cc 日盛ビュレット 兩者の比較補正をしていないので捕集率は参考記録として参照のこと。

ガスが汚れた水銀層を通過する事が誤差の一つの原因となるが、學振法は捕集器だけでなく、捕集器からオルザットへガスに移す時にも、ガスは第 15 圖の側管 a から水銀層を通過する。(第 15 圖は爆發ピペットを燃焼ピペットに改良したもの) このガスが水銀層を通過したり、毛細管の中に夾まつたガスが水銀中に集められる場合、毛細管の内径や水銀滴の大きさで水銀中に包藏されるガス量に相當の差違がある様に屢々經驗するものである。従つて次の様な定性的な測定を試みた。第 16 圖の様に真空蒸溜中の水銀を、蒸溜器から直接受器 A の標線に達する迄採取する。この方法により常に 178~200gr の水銀を同一條件で採取出来る。次にこの水銀を容器 B に移す際、A と略同一容積の特殊な漏斗 C を用ふる。

實驗 I は C の足が B の底に達し、足の内径が 4mm.

實驗 II は C の足が極めて短く、内径が 0.2mm 位で容器 B の摺合せ j の内壁に水銀が衝突して碎ける様に曲げてある。

實驗 III は C の足は B の底に對し、足の内径は 0.5mm 以下であるが、漏斗 C に他の漏斗(足の径が極く小さいもの)を用いて、水銀を少し宛滴下して移す。水銀落下の状況は I は殆んど漏斗の足に空氣をはさまず落下する。II は滴になつて落下する。III は滴下管の様に空氣をはさんで落下する。この様にして水銀を注入した B 容器を摺合せ j により捕集装置に連結する。次に豫め排氣中の回轉ポンプで 2 min 間排氣し、コック k を閉ち、全装置を 10^{-5} mmHg 迄排氣して後、コック k を開き B の底を加熱して蒸溜し、吸藏した空氣を捕集する。その結果が第 4 表である。尙本測定の空實驗値(水銀を注入しない場合)は 0.14~0.20cc である。之は回

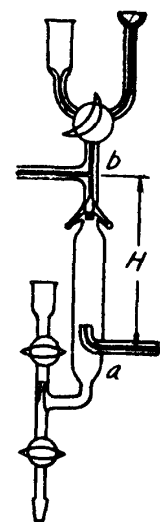
第 4 表 水銀の包藏空氣測定値

實 驗	I	II	III
捕 集			
ガス量	0.32	0.40	0.86
(cc)	0.30	0.36	0.70
	0.28	0.34	0.92

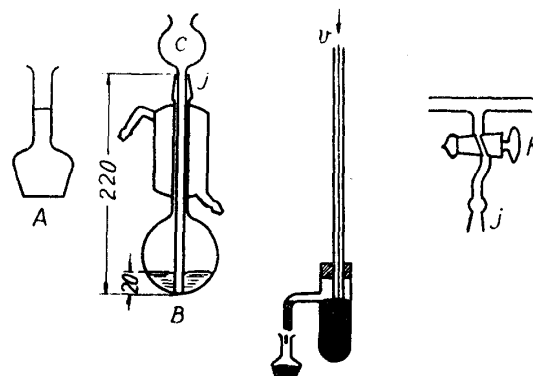
轉ポンプで 2 min 間に排氣し得ない殘留空氣量である。こんな粗雑な測定ではあるが、III の様に水

な水銀を用いて行くと、何れの捕集器についても満足すべき結果を得るが、水銀が汚れると、ガラス内壁に附着し、或いは水銀に夾まれたガスは水銀と分離し難く、捕集率を低下し又水銀の履歴による誤差の原因を生ずる。

以上の結果から捕集器 S の如く滴下管の先端を出来るだけ捕集器の天井近くに位置させると却つてよい結果が得られる。捕集器直上のコック d も不用である。



第15圖 白金加熱
燃焼ピペット



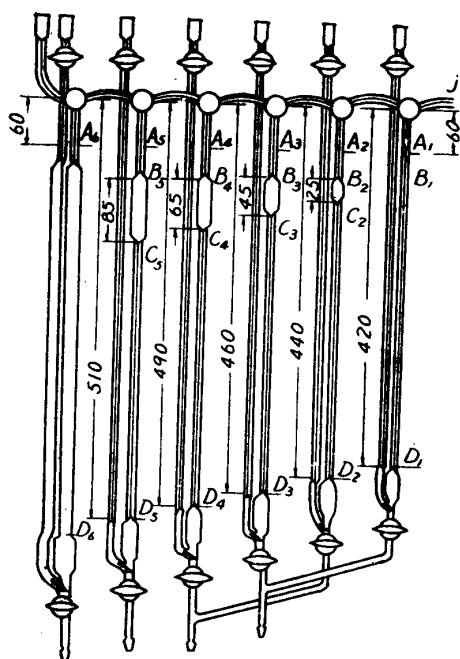
第16圖 水銀の包藏ガス定量装置
v: 真空蒸溜中の水銀淨化装置

銀中に空気を放出すると多量に空気を包藏し、IIの様に滴下管の先端が小さくて、水銀の小滴になつて空気中を落下する場合もIより多くなつてゐる。従つて第15圖側管の先端や捕集器中の滴下管の尖端は餘り小さくない方が無難だと思われる。

第15圖の側管付きピペットについては、ガスを繰返し通過させてガスの包藏を検討したが、何ら水銀通過に依る誤差は生じなかつた。之はペピット内を減壓にする事が出来る爲と思推される。第15圖bのT字管の位置に120°コックを用うる事も可能であるが、僅かなab間の水銀柱の高さHが、水銀を上下してガスを移動させる操作に、非常に容易になる利點がある。之は水銀を上下してガスを操作するオルザットに於ても、又捕集器から分析装置に移動させる場合にも、身長に應じた操作し易い範圍があるから、減壓装置を附けて使用すると便利な事がある。

3. オルザットガス分析装置の検討

本法による分析結果の精度を検討する爲、先づ特別な精密ガスビュレットを試作した。第17圖は之を示す。A₁~A₆はO點の位置、O點よりB₁~B₆迄は内径の平均1.12mmの毛細管を用い、0.01cc目盛、ビュレット①はB₁及ビュレット②~⑤に於てはC₂~C₅よりD₁~D₅迄は内径1.84mmの毛細管を用い、0.01cc目盛、BC間の空室には0.5ccの目盛をガス量を見常つけるために附してある。⑥は普通の10ccビュレットである。



第17圖 精密ガスビュレット

ビュレット	6	5	4	3	2	1
A	0	0	0	0	0	0
B	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
C		4.15	3.20	2.16	1.24	
D	10.00	5.40	4.50	3.50	2.40	1.4

⑥は普通の10ccビュレットである。

ビュレットはすべて水銀で測定を繰返した上で目盛を行つたが、目盛の後にも更に水銀で補正したが、極めて満足すべき結果であつた。第5表は同一ガスを隣あつた各ビュレットで測定した結果の比較を示す。以下このビュレットに依る測定はすべて室

第5表 隣接ビュレットによる同一ガス量測定値(cc)

○はビュレット番號

①1.25 ₀	②1.98 ₅	③2.21 ₄	④2.33 ₈	⑤3.39 ₂	⑥4.20 ₁
②1.25 ₇	③1.98 ₈	④2.20 ₇	⑤2.33 ₅	⑥3.39 ₂	⑦4.20 ₃

温 11~21°C, 氣壓 754~763mmHg のもとに行つたが、表に示した値は温度及び氣壓の補正はしてない

第6表 異なるビュレットに依るガス測定値(cc)

○はビュレット番號, 括弧内は計算値

①0.97 ₄	②1.51 ₅	③1.95 ₆	④1.51 ₈	⑤1.88 ₀	⑥2.31 ₂
①0.96 ₈	②1.53 ₂	③2.19 ₀	④2.28 ₆	⑤2.38 ₂	⑥2.32 ₉
(1.94 ₀)	(3.04 ₇)	(4.14 ₆)	(3.80 ₄)	(4.26 ₂)	(4.64 ₁)
②1.94 ₁	③3.04 ₂	④4.14 ₃	⑤3.80 ₂	⑥4.25 ₈	⑦4.64 ₉
②1.36 ₇	③1.44 ₃	④1.52 ₃	⑤2.05 ₀	⑥2.79 ₄	⑦2.38 ₂
③2.71 ₀	④2.62 ₁	⑤3.38 ₃	⑥2.85 ₈	⑦2.31 ₀	⑧2.72 ₀
(4.07 ₇)	(4.06 ₄)	(4.90 ₆)	(4.90 ₈)	(5.10 ₄)	(5.10 ₂)
④4.07 ₄	⑤4.07 ₁	⑥4.90 ₀	⑦4.91 ₂	⑧5.09 ₇	⑨5.10 ₄

い。第6表は種々なビュレットを組合せてガスを測り、そのガスを混合後他のビュレットで測定したものと、加算による値(括弧内)を比較したもの、第7表は2種類のガスを採り、混合後2つに分けた場合の比較である。これらの表により明かな様に水銀が清浄な間は0.007ccの誤差範圍で操作が可能である。従つて各測定中、計算値との差が0.008ccを越えた場合は、毛細管をCCl₄及びC₂H₅OHを通じて清浄にし、常に誤差範圍を0.007cc以下にする事に努力した。更に第19圖に示す様な本装置に用うる毛細管の内径は、大き過ぎると誤差の原因となる。即ち1.8~2.0mmの毛細管では水銀が清浄な間は使えるが、汚れると前述の測定誤差を0.01cc以下にするのは困難で、大きい時は0.03~0.05ccにもなる。之は水銀のレベラーの上下を静かに行えば、或程度避

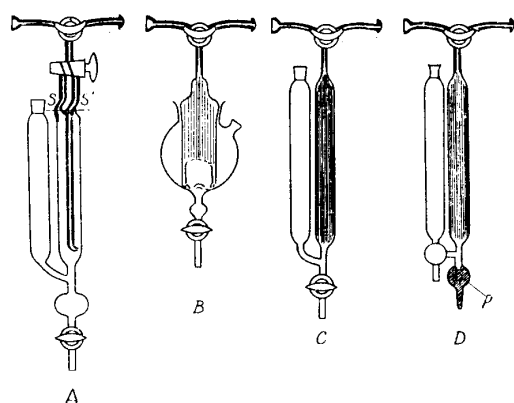
第7表 混合ガス分離定量の測定値(cc)
○はビュレット番號, 括弧内は計算値

ガス試料 S	② 1.86 ₁	③ 2.69 ₇	④ 3.32 ₉
酸素ガス O	② 1.94 ₄	③ 2.94 ₇	④ 3.98 ₃
S+O	(3.80 ₅)	(5.64 ₄)	(7.31 ₂)
混合ガス I	② 2.12 ₉	② 1.84 ₀	④ 3.56 ₁
混合ガス II	② 1.67 ₂	④ 3.79 ₉	④ 3.75 ₂
I+II	(3.80 ₁)	(5.63 ₉)	(7.31 ₃)

のをを用いた。コックの枝のはりつけ部及球面摺合せは、すべてタングステン製の錐を用いて内径と同一寸法とし、毛細管の接續部は出来るだけ注意して同一内径に細工した。

捕集ガスの定量法^{9) 10) 11) 12)}には色々あるが、CO をアンモニア性鹽化第一銅溶液³⁾に、酸素をピログロール・アルカリ溶液¹⁴⁾に吸収させる方法は吸収速度が極めて遅く、且吸収液の温度變化により吸収速度にかなりの變動があるので、學振法が採用した CO₂ を KOH 溶液に吸収させ、CO 及び H₂ は電解酸素を加えて酸化させ、その容量變化 V_c と酸化生成した CO₂ を再び KOH 溶液に吸収させ CO とし、 $H_2 = \frac{2}{3} \left(V_c - \frac{CO}{2} \right)$ として算出する方法が最も簡単である。依つて本法による捕集ガス定量には吸収ピペット及び可燃性ガスの酸化方法を検討する必要がある。

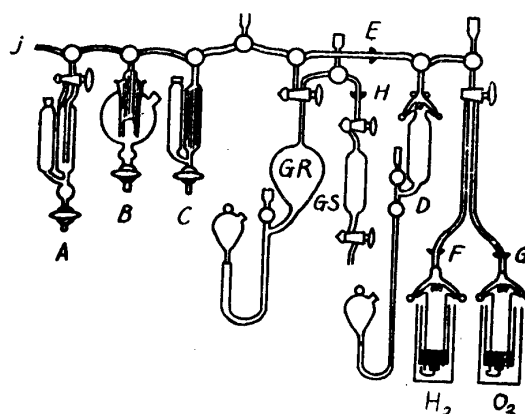
吸収ピペット 第18圖に示す様な4種類の吸収ピペット A, B,¹⁵⁾ C, Dの中、A, B, C について KOH 33% 溶液を用いて CO₂ ガスの吸収率を比較した。測定に用いた装置の配位は第19圖に示す。この圖の j を第17圖の j に連結する。CO₂ ガスは CO₂ ボンベガスを洗滌し、これ



第18圖 ガス吸収ピペット

を試料採取器 GS に移し、之をガス溜 GR に吸引した。各ピペットに依る CO₂ ガスの吸収率は第8表(1)に示す。第8表の(2)~(4)は、之に空気を加えて稀釋したガスについての結果であり、第9表は B 又は C で吸収後、更に A を用いた場合の比較である。※はビュレットとピペットの間を

3 回移動させて一操作としたもので、この印のないものは一回の吸収で一操作としたものである。之らの結果から KOH 溶液の吸収速度はかなり早く、CO₂ の分壓の高い範圍では A, B, C 何れもそれ程著しい差違は表われない。併し分壓が低くなると A が最も能率的で、B, C では數



第19圖 オルザットガス分析法検討用装置

- A, B, C : ガス吸収ピペット
D : 爆發燃焼兩用ピペット
GR : 試料ガス溜
GS : 試料ガス採取器
H₂ : 電解水素發生器
O₂ : 電解酸素發生器
E, F, G, H : 球面ジョイント

- 9) 四方敬一：氣體分析法。(1932).
10) 松井明夫：瓦斯分析法。(1946).
11) Farkas, A and H. W. Melville : Experimental Methods in Gas Reactions. (1939).
12) Bayer, F. : Gasanalyse. (1938).
13) 桐山靜男, 楠元佑兒：學振 19 小委, No. 1914 (1948).
14) 桐山靜男, 楠元佑兒：學振 19 小委, No. 2182 (1950).
15) Castro, René, u. A. Portevin : Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935/36), 555.

第8表 (1) 純 CO₂ による吸収能の比較

吸収ビ ベット	試料ガス (cc)	KOH 溶液による容量減少 (cc) 括弧内は CO ₂ (%)		
		1	2	3
A	4.30 ₂	4.19 ₃ (97.46)		
	4.25 ₈	4.15 ₀ (97.47)		
	4.99 ₅	4.87 ₀ (97.49)		
	4.80 ₇	4.68 ₃ (97.43)		
B	4.58 ₇	4.24 ₂ (92.48)	4.33 ₇ (94.55)	4.46 ₉ (97.43)
	4.25 ₂	4.01 ₂ (94.36)	4.14 ₄ (97.47)	
C	4.46 ₁	4.33 ₄ (97.15)	4.34 ₇ (97.46)	
	4.20 ₇	4.04 ₃ (96.10)	4.09 ₉ (97.44)	

第8表 (2) [CO₂+空気]による吸収能の比較

A	4.74 ₀	3.44 ₁ (72.6)	3.46 ₀ (73.0)	
	4.40 ₅	3.20 ₂ (72.7)	3.21 ₆ (73.0)	
B	4.44 ₅	3.12 ₂ (70.24)	* 3.23 ₈ (72.85)	
	4.23 ₆	2.98 ₆ (70.50)	* 3.08 ₇ (72.88)	
C	4.42 ₄	3.16 ₁ (71.45)	* 3.23 ₂ (73.05)	
	4.59 ₃	3.31 ₅ (72.18)	* 3.35 ₃ (73.01)	
	4.15 ₀	3.00 ₂ (72.33)	* 3.02 ₅ (72.89)	

第8表 (3) [CO₂+空気]による吸収能の比較

A	4.29 ₇	2.31 ₃ (53.83)	2.32 ₀ (54.0)	
	5.17 ₄	2.77 ₃ (53.59)	2.79 ₈ (54.08)	
	4.10 ₈	2.21 ₅ (53.92)	2.22 ₀ (54.05)	
B	4.37 ₁	* 2.32 ₆ (53.23)	* 2.36 ₅ (54.11)	
	4.46 ₅	* 2.33 ₇ (52.35)	* 2.38 ₄ (53.40)	* 2.41 ₄ (54.07)
	4.61 ₅	* 2.43 ₉ (52.85)	* 2.47 ₈ (53.70)	* 2.49 ₁ (53.97)
C	4.00 ₃	* 2.12 ₉ (53.20)	* 2.15 ₈ (53.92)	

第8表 (4) [CO₂+空気]による吸収能の比較

A	5.13 ₀	2.21 ₁ (43.11)		
	4.62 ₂	1.99 ₀ (43.05)		
	4.99 ₅	2.15 ₆ (43.16)		
B	4.90 ₇	1.89 ₇ (38.65)	* 2.04 ₄ (41.65)	* 2.10 ₉ (42.98)
	4.31 ₄	1.75 ₉ (40.77)	* 1.82 ₀ (42.18)	
C	3.98 ₄	1.47 ₇ (37.07)	* 1.71 ₇ (43.09)	
	4.83 ₄	* 2.04 ₆ (42.32)	* 2.08 ₆ (43.16)	
	4.85 ₃	1.95 ₅ (40.28)	* 1.99 ₈ (41.17)	* 2.10 ₃ (43.33)

* 吸収操作3回を1操作 括弧内は CO₂(%)第9表 [CO₂+空気]による吸収能の比較

吸収ビ ベット	試料ガス (cc)	KOH 溶液による容量減少 (cc)		
		1	2	3
A	4.62 ₃	1.86 ₁ (40.25)		B 或は C によつて 吸収後更に A に吸 収
	4.85 ₃	1.95 ₅ (40.28)		
	3.98 ₀	1.61 ₉ (40.67)		
B	3.97 ₁	1.36 ₃ (34.32)		1.60 ₂ (40.34)
C	4.30 ₂	1.520 (35.33)		1.75 ₅ (40.84)
B	4.53 ₃	* 0.30 ₇ (6.77)		0.35 ₆ (7.85)
C	4.28 ₆	* 0.33 ₆ (7.84)		0.33 ₈ (7.89)
B	4.84 ₈	* 0.28 ₅ (5.88)		0.34 ₇ (7.16)
C	4.80 ₇	* 0.30 ₈ (6.42)		0.34 ₁ (7.10)
B	4.86 ₀	* 0.14 ₄ (2.96)	* 0.14 ₅ (2.98)	* 0.21 ₄ (4.40)
C	4.85 ₃	* 0.13 ₄ (2.78)	* 0.18 ₅ (3.81)	* 0.20 ₇ (4.27)
B	4.66 ₉	* 0.09 ₄ (2.01)	* 0.10 ₄ (2.03)	* 0.11 ₂ (2.40)
C	4.74 ₄	* 0.11 ₃ (2.38)	* 0.11 ₃ (2.38)	* 0.11 ₄ (2.40)

* 吸収操作3回を1操作 括弧内は CO₂(%)

回の操作を要するものが、Aでは2回の吸収で一定値を得られ、分圧が更に低い場合はB、Cとの差が極めて顕著になつてゐる。BとCと比較して表にはCの方が稍能率がよい様な結果が出ているが、之はピペット内にガスと吸収液の接觸面積を大にする爲に入れたガラス細封管がBは短か過ぎた爲で、この點の條件が同じであればBの方が吸収液の移動が容易で合理的である。吸収管の毛細管部は吸収液を不注意に吸上げる場合を考慮して、ピペットB、C、Dには内径1.5mmのものを用ひ、コックの枝管(1.0~1.2mmφ)との接續した位置に液をとめる様にする。ピペットAではS-S'の位置に停止させる。學振法のピペットDでは吸収液面を定位置にとめ、且ピペット内のガスを減壓にして残留ガスを少なくする等²⁾の目的で三方コックを用いているが、特にこの必要はなく、却つてこのコックの位置では吸収操作の度毎に送り込む少量の水銀によつても吸収液が二分されるので不便が多い。この爲第18圖のpの様な球部を設けると便利である。第10表はCO中の微量CO₂、第11表はO₂中の微量CO₂をピペットAによつて測定したものである。

電解酸素について 可燃性ガスを酸化させる爲に電解酸素を加えるが、本實驗では第19圖

第10表 CO 中の CO₂ 定量

	室温(℃)	採取量 (cc)	吸収後の容 量減少(cc)	CO ₂ (%)	CO(%)
(1)	14 19	4.49 ₁ 4.21 ₂	0.04 ₃ 0.03 ₇	0.96 0.88	98.66 98.12
(2)	21 —	3.83 ₀ 4.67 ₂	0.04 ₅ 0.05 ₄	1.18 1.16	95.83 95.93

第11表 O_2 中の CO_2 定量

	室温 (°C)	採取量 (cc)	吸収後の容 量減少 (cc)	CO ₂ (%)
(1)	14.5	4.50 ₀	0.02 ₆	0.58
	21	3.43 ₅	0.01 ₈	0.53
	—	1.88 ₄	0.01 ₁	0.58
	14	4.41 ₁	0.02 ₄	0.55
(2)	15.2	3.39 ₀	0.06 ₁	1.80
	14.5	2.13 ₃	0.03 ₇	1.74
	15.5	2.36 ₅	0.03 ₆	1.52
	—	1.54 ₁	0.02 ₃	1.50

この KOH に依る容量減少は電解液を更新した直後の電解酸素は幾分低くなっているが、數年使用した電解液で電解の際、液の溫度が上昇したり、又電解電流が大きいと増大するので弱電流で電解液の溫度上昇を防止することが無難である。

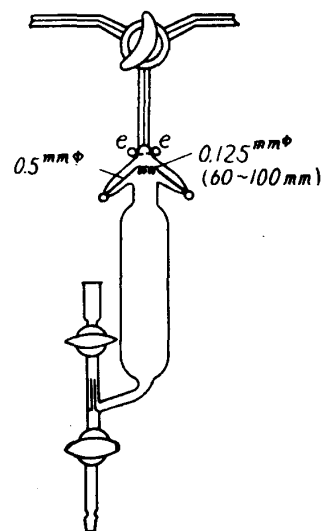
爆發ピペットと燃焼ピペットの比較 可燃性ガスの酸化方法は捕集ガス定量の誤差の原因になる。學振法に於ては爆發ピペットを用いているが、爆發ピペットは火花放電によつて爆發させるので N_2 が O_2 と反應すれば容量變化を生ずる。之は前述の $\text{H}_2 = 2/3 \cdot (V_0 - \text{CO}/2)$ 式から明かに水素定量値に誤差を導入することになる。依つて種々な組成のガス中の H_2 及 CO を第 19 圖の裝置で測つた。但し實驗 A は學振法の爆發ピペット（第 15 圖の白金螺旋の代りに放電用白金線を第 20 圖 ee' の様に封じ込んだもの）と燃焼ピペット（第 20 圖から ee' を除いたもの）を夫々用いて普通の微量ガスビュレットで比較を行つたが、實驗 B 及び C は條件を同一にする爲、第 20 圖の様な爆發燃焼兩用ピペットを用い、第 17 圖のガスビュレットで定量した。

實驗 A) H_2

第 12 表は O_2 中に約 23% H_2 のを混合して酸化させたもので、第 13 表は同様約 12% の H_2 を混合して定量したものである。この結果から燃焼ピペットに於ては一回で燃焼焰を認めるが、之

第12表 $[H_2+O_2]$ による酸化法の比較

爆 發 ビ ベ ッ ト				燃 焼 ビ ベ ッ ト			
試料 回數	3.69 ₀ cc			試料 回數	2.43 ₀ cc		
	H ₂		H ₂ /ΣH ₂		H ₂		H ₂ /ΣH ₂
	(cc)	(%)	(%)		(cc)	(%)	(%)
1	0.79 ₀	21.41	92	1	0.54 ₉	22.59	98.4
2	0.05 ₇	1.54	8	2	0.00 ₉	0.37	1.6
ΣH ₂	0.84 ₇	22.95	100	ΣH ₂	0.55 ₈	22.96	100.0



第20圖 爆發燃燒兩用
ピペット

だけでは不充分であるので、白金螺旋を加熱したまゝ水銀レベラーを二、三回上下すれば 100% の H_2 を定量し得る。併し爆發ピペットに於ても一回の放電で爆發が起つても、尙一層不充分である事が認められる。12% H_2 の試料では第 13 表の様な事もあるが、通常第 14 表に示す様に、1 回の放電で 75~90% の H_2 が酸化し、尙一定値を得るには數

第20圖 爆發燃燒兩用
ピベット

第13表 $[\text{H}_2 + \text{O}_2]$ による酸化法の比較

爆 發 ビ ベ ッ ト				燃 焼 ビ ベ ッ ト			
試料 回数	3.44 ₂ cc			試料 回数	2.46 ₅ cc		
	H ₂		H ₂ /ΣH ₂ (%)		H ₂		H ₂ /ΣH ₂ (%)
	(cc)	(%)			(cc)	(%)	
1	0.14 ₅	4.21	34.0	1	0.29 ₉	12.13	96.4
2	0.14 ₃	4.15	33.6	2	0.01 ₀	0.45	3.6
3	0.05 ₃	1.54	12.0				
4	0.06 ₇	1.95	15.7				
5	0.01 ₇	0.49	4.7				
ΣH ₂	0.42 ₅	12.34	100.0	ΣH ₂	0.31 ₀	12.58	100.0

第14表 $[\text{H}_2 + \text{O}_2]$ の爆發ビベットによる定量

試料 (cc)	2.88 ₁		2.56 ₉		2.66 ₂	
	H_2 (cc)	$\text{H}_2/\Sigma\text{H}_2$ (%)	H_2 (cc)	$\text{H}_2/\Sigma\text{H}_2$ (%)	H_2 (cc)	$\text{H}_2/\Sigma\text{H}_2$ (%)
1	0.26 ₄	85.5	0.23 ₉	77.8	0.28 ₀	91.9
2	0.02 ₆	8.5	0.00 ₂	0.7	0.01 ₅	4.9
3	0.00 ₅	1.6	0.01 ₉	6.2	0.00 ₉	2.9
4	0.01 ₀	3.3	0.01 ₀	3.3	0.00 ₁	0.3
5	0.00 ₄	0.1	0.01 ₁	3.4		
6			0.01 ₀	3.3		
7			0.01 ₂	4.0		
8			0.00 ₄	1.3		
ΣH_2	0.30 ₉	100	0.30 ₇	100	0.30 ₅	100
$\text{H}_2(\%)$	10.73		11.96		12.01	

驗を比較する爲に特に併置したもので、燃焼ビベットとしては ee' は不用である。萬一白金線が切れる事があれば、燃焼用の封込み線に感應コイルをつなげばよい。

實驗 B) CO

CO ガスは蟻酸と硫酸を反應させて發生したガスを洗滌し、ガス溜に貯藏したものを第 19 圖試料ガス採取器 GS に採り、之を第 19 圖の GR に吸引したものである。試料採取の度毎に CO_2 を A にて吸収後 CO の試料とした。第 10 表に示す様に 2 回にわたつて實驗に供した CO ガスの CO 含量は夫々 98.38%, 95.88% である。

第15表 $[\text{CO} + \text{O}_2]$ による酸化法の比較

酸 化 法	白 金 加 熱	放 電
試 料 (cc)	1.12 ₈	1.85 ₄
CO (cc)	0.24 ₆	0.39 ₅
CO (%)	21.8	21.3

第16表 $[\text{CO} + \text{N}_2]$ による酸化法の比較

試 料 (cc)	(1) 0.97 ₀	(2) 2.09 ₁	(3) 1.36 ₇
酸化法	白金加熱	放 電 *	放 電 *
CO(cc)	0.69 ₃	1.56 ₂	1.01 ₅
$\text{H}_2(\text{cc})$	—	0.05 ₉	0.01 ₆
CO(%)	73.10	82.14	74.25
$\text{H}_2(\%)$	—	2.88	1.17
$\text{N}_2(\%)$	26.90	14.98	24.58
			19.24

* 放電による酸化定量後白金加熱酸化を引續き行つた定量値

$$\ominus \text{H}_2 = \frac{2}{3} \left(V_c - \frac{V_k}{2} \right) < 0$$

回放電させねばならない。又

H_2 が酸化するとビベット内の湿度が上り、屢放電し難くなる。従つて數回放電させると、之が後述の様に N_2 の共存では誤差の原因となる。尙この爆發ビベットに用いた緩燃用白金螺旋には、最初100Wの電球を直列に入れ、電流を約 1A に制限し、燃焼が起つた後は切替スイッチを用いて更に20Wの電球を列に入れ、螺旋を赤熱してレベラーを上下して燃焼を促進させる。電球で電流を制限すると通電したまゝガスを水銀で移動させ得るので、酸化の機會を充分與え且白金線を加熱し過ぎて焼切る心配もない。第 20 圖 ee' の放電用封じ込みは、同一ビベットで爆發及燃焼の實

第 15 表は電解酸素に約 21% の CO を混合したものゝ比較の一例で、純粹な CO と O_2 の場合は常に極めてよく一致する。第 16 表は CO をボンベの N_2 をもつて稀釋し、CO 73% 位の混合試料で行つた結果である。試料中に H_2 が混入する機會は考えられないが、放電により爆發させると、容量減少量の 2 倍より KOH に吸収される容量が少い爲 H_2 として算出される。(2) 及び (3) の欄の * の行は、火花放電により爆發酸化させ、 CO_2 吸収後、更に白金螺旋を加熱して緩燃させ、容量變化及び KOH 溶液に吸収させて、CO 及び H_2 を測定し、爆發による値に加算したものである。⊖は酸化による容量減少の 2 倍以上に KOH 溶液に吸収されたことを附記したものである。* ⊖を以下同様の意味に使用する。

第17表(1)~(3)も純 N_2 を加えて約 18% CO の混合ガスを作り、同様の方法で比較したものが(1)で、(2)及び(3)は(1)の混合ガスに少量の N_2 を加えた場合の兩酸化法の定量値に

第17表(1) $[CO+N_2]$ による酸化法の比較

試料(cc)	4.52 ₄	4.12 ₆	
酸化法	白金加熱	放電	*
CO (cc)	0.80 ₂	0.02 ₅	0.74 ₅
H_2 (cc)		0.00 ₅	⊖
CO (%)	17.74	0.60	18.02
H_2 (%)		0.12	0.12
N_2 (%)	82.26	90.28	81.86

第17表(2) $[CO+N_2]$ による酸化法の比較

試料(cc)	4.49 ₈	4.85 ₀	
酸化法	白金加熱	放電	*
CO (cc)	0.74 ₉	0.05 ₂	0.81 ₂
H_2 (cc)			⊖
CO (%)	16.65	1.07	16.77
N_2 (%)	83.35	98.93	83.23

第17表(3) $[CO+N_2]$ による酸化法の比較

試料(cc)	4.58 ₄	4.45 ₄	
酸化法	白金加熱	放電	*
CO (cc)	0.69 ₆	0.09 ₁	0.72 ₂
H_2 (cc)			0.01 ₇
CO (%)	15.20	2.04	16.18
H_2 (%)			0.38
N_2 (%)	84.80	97.56	83.44

* 放電による酸化定量後白金加熱酸化を引續き行つた定量値

$$\ominus H_2 = \frac{2}{3} \left(V_c - \frac{V_k}{2} \right) < 0$$

第18表(1) $[CO+H_2+N_2]$ による酸化法の比較

試料(cc)	4.59 ₂	4.82 ₄	
酸化法	白金加熱	放電	*
CO (cc)	1.06 ₄	0	0.93 ₆
H_2 (cc)	0.00 ₉	0	⊖
CO (%)	23.17		19.19
H_2 (%)	0.20		
殘 (%)	76.63	—	80.81

第18表(2) $[CO+H_2+N_2]$ による酸化法の比較

試料(cc)	5.17 ₈	4.98 ₈	
酸化法	白金加熱	放電	*
CO (cc)	1.09 ₉	0	1.02 ₃
H_2 (cc)	0.01 ₉	0	⊖
CO (%)	21.22		20.52
H_2 (%)	0.37		
殘 (%)	78.41	—	79.48

* 放電に依る酸化定量後更に白金加熱酸化を引續き行つた定量値

$$\ominus H_2 = \frac{2}{3} \left(V_c - \frac{V_k}{2} \right) < 0$$

方法では再現性は希めない。但し第20, 21表の放電の際は CO 及び H_2 の分圧が高くなつてゐるにも拘らず爆發現象が認められないので十數回放電させたことを附記せねばならない。

例へば第22表(1)は放電を一回させた爆發による同一ガスの再現性を検討したものであり、

及ぼす影響を見たものである。この測定の際は火花放電しても爆發現象が起らず、白金螺旋の加熱で初めて酸化が認められた。第16及び第17表の結果から火花放電による爆發の際は明かに N_2 と O_2 が反応し、その結果容量減少や KOH の吸収に影響を及ぼし、誤差の原因となることが明かになつた。

實驗 C CO , H_2 及び N_2 の混合ガス

第19圖の電解酸素と同型の電解槽で水素を發生させ、前記の CO , N_2 混合ガス又は CO と空氣の混合ガスに少量宛混合して次の様な結果を得た。

第18表は空氣を含む CO , N_2 混合ガスに微量の H_2 を混じたものであるが、火花放電により容量變化も吸収減量もなかつたが、之に白金螺旋加熱を行つたら、 H_2 はマイナスに出た。

第19表は CO の多い CO , N_2 混合ガスに微量の H_2 を混合したもので、火花放電で酸化は進行したが CO の酸化が不充分で、白金螺旋加熱を行うと H_2 は前と同様マイナスに出ている。

第19表 $[CO+H_2+N_2]$ による酸化法の比較

試料(cc)	2.79 ₄	2.31 ₀	
酸化法	白金加熱	放電	*
CO (cc)	2.42 ₁	1.62 ₆	1.70 ₈
H_2 (cc)	0.06 ₂	0.09	⊖
CO (%)	86.64	70.39	73.39
H_2 (%)	2.22	3.89	3.89
N_2 (%)	11.13	25.72	22.16

* 放電に依る酸化定量後更に白金加熱酸化を引續き行つた定量値

$$\ominus H_2 = \frac{2}{3} \left(V_c - \frac{V_k}{2} \right) < 0$$

第20表(1), (2)は同一ガスで前表の試料に H_2 と N_2 とを加えたものであるが、白金加熱による値は H_2 , N_2 を加えた試料調整の経歴を示すが、放電爆發による値は火焰が擴がらず H_2 , N_2 の増加が見られない。

第21表(1), (2)は同一ガスで CO より H_2 を多量に加えた試料について行つたもので、白金加熱による値は再現性もあるが、火花放電による値は不揃いである。併し乍ら第20, 21表を通じ、白金加熱による値に比して、放電爆發による値は H_2 が高出て N_2 が低く出ているので、この場合も放電によつて N_2 が酸化する事が認められ、火花放電による

第20表(1) [CO+H₂+N₂]による酸化法の比較

試料 (cc)	1.98 ₅	1.82 ₈	
	白金加熱	放 電	*
CO (cc)	1.61 ₃	0.00 ₃	1.54 ₁
H ₂ (cc)	0.07 ₆	0.02 ₀	⊖
CO (%)	81.14	0.16	84.29
H ₂ (%)	3.82	1.09	1.09
N ₂ (%)	15.04	84.13	14.62

第20表(2) [CO+H₂+N₂]による酸化法の比較

試料(cc)	1.95 ₆	1.37 ₆	
	白金加熱	放 電	*
CO (cc)	1.56 ₀	0	1.13 ₃
H ₂ (cc)	0.06 ₁	0	0.13
CO (%)	79.75		82.34
H ₂ (%)	3.12		9.44
N ₂ (%)	17.13	—	8.22

* 放電による酸化定量後更に白金加熱酸化を行つた定量値

$$\ominus \quad H_2 = \frac{2}{3} \left(V_c - \frac{V_k}{2} \right) < 0$$

第21表(1) [CO+H₂+N₂]による酸化法の比較

試料(cc)	2.38 ₄	1.80 ₁	
	白金加熱	放 電	*
CO (cc)	0.89 ₃	0.67 ₅	0.73 ₀
H ₂ (cc)	1.21 ₇	1.01 ₆	1.04 ₄
CO (%)	37.49	37.50	40.55
H ₂ (%)	51.09	56.44	57.94
N ₂ (%)	11.49	6.1	1.50

第21表(2) (1)と同一ガスにより再現性の検討

試料(cc)	1.51 ₅	1.50 ₅	
	白金加熱	放 電	*
CO (cc)	0.56 ₅	0.56 ₈	0.60 ₄
H ₂ (cc)	0.79 ₀	0.78 ₇	0.81 ₅
CO (%)	37.29	37.74	40.13
H ₂ (%)	52.12	52.29	54.15
N ₂ (%)	10.56	9.97	5.72

* 放電に依る酸化後白金加熱酸化を引續き行つた定量値

第22表 (1) 同一ガスによる放電酸化の再現性

試料(cc)	2.14 ₃	2.89 ₆
	放 電	放 電
CO (cc)	0.87 ₉	1.25 ₉
H ₂ (cc)	0.03	0.01 ₂
CO (%)	41.01	43.47
H ₂ (%)	1.39	0.41
N ₂ (%)	57.60	56.12

第22表 (2) 兩酸化法の比較

試料(cc)	3.79 ₉	1.84 ₀
	白金加熱	一回放電後白金加熱
CO (cc)	1.33 ₅	0.66 ₉
H ₂ (cc)	0.04 ₃	0.03 ₁
CO (%)	35.14	36.35
H ₂ (%)	1.13	1.68
N ₂ (%)	68.73	61.97

第22表(3) 兩酸化法の比較試料

試料 (cc)	2.12 ₉	1.70 ₆
	白金加熱	一回放電後白金加熱
CO (cc)	0.78 ₈	0.63 ₀
H ₂ (cc)	0.07 ₁	0.05 ₃
CO (%)	37.0	36.93
H ₂ (%)	3.33	3.11
N ₂ (%)	59.67	59.99

(2) 及び (3) は同一ガスではないが一回の放電で爆発が起らないので、放電は一回に止め、直ちに白金螺旋加熱を行つたもので、放電の影響が少い事が認められる。第 17 表にも同様のことが認められる。これらの結果からも火花放電を用うる時は放電は一回に限ること、放電を繰返えすと誤差が増大する事に注意すべきである。第 16 表及び第 21 表で認められる様に放電による値の方が更に白金加熱を行つた値 (表中*のもの) より白金加熱のみによる値に近い現象は屢々遭遇したが、爆発による生成ガスが更に白金加熱で他の反應を起す爲と推定されるが原因は明かでない。

以上の測定によつても明かな様に、爆発ピペットより燃焼ピペットの方が適當であり、感應コイルの必要もなく極めて使用が簡單である。

第 23 表に火花放電で充分酸化が進行せず、白金螺旋加熱で酸化が進行した例を表示すると、混合ガ

第23表 火花放電で酸化が進行せず白金加熱により著しく進行したガス組成

V _c (cc)	CO (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)
0.71 ₉	81.14	3.82	14.92
0.77 ₆	79.75	3.12	17.13
0.53 ₇	79.75	3.14	17.13
0.44 ₁	23.17	0.2	76.63
0.49 ₂	21.22	0.37	78.01
0.32 ₇	17.74	—	82.26
0.34 ₁	15.20	—	84.80
0.35 ₇	16.65	—	83.35
0.07 ₀	37.50	51.10	11.9
0.07 ₄	37.74	52.29	10.0
0.04 ₀	36.40	52.00	13.4
0.05 ₁	73.00	—	27.00

V_c 酸化による容量減少

スのある組成では火花放電によつては酸化が極めて起り難い場合が認められる。こんな現象からも燃焼ピペットが希ましい。

4. 捕集ガス中の H₂O の定量

眞空加熱法に於ては鋼中の H₂ が鋼中の酸素又は表面の酸化物と反應する爲か理由は明かでないが、H₂ の一部が H₂O となつて抽出される。所が抽出さ

れたガスは水銀滴下ポンプにより一氣壓のもとに捕集されるから、水蒸氣はガラスの器壁に凝結して測定は出来ない。宗宮博士等¹⁶⁾は真空抽出装置に特殊な P_2O_5 の吸収管を入れ、水蒸氣を P_2O_5 に吸収させて、その吸収管を装置外に取出して秤量し、 H_2 が一部水蒸氣として抽出ガス中に存在することを確認められている。併し乍らこの水分定量装置は構造が複雑である上に、吸収管を真空装置から系外に取出して秤量するので、操作上不便であり、且吸収による重量増加も極めて少いので、湿度の高い時は定量が困難である。依つて H_2O をそのまま P_2O_5 に吸収させ、石英の Spring Balance で測定する方法と、 H_2O を加熱したタングステン線を通して分解し、 H_2 として定量する方法を試みた。

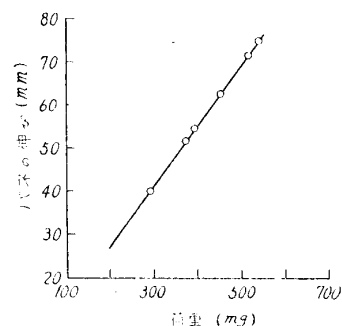
Spring Balance¹⁷⁾ に依る方法 大中博士¹⁸⁾は鋼滓中の微量水分を定量する爲に 0.05~20mg の重量増加を測り得る硝子製 Spring Balance を試作してられるが、著者らも同様な目的で用意した石英製の Spring (螺旋の径 15mm, 捲數 24) を用いて水蒸氣として抽出される H_2 の定量を試みた。

先づ約 80~250mg の 5 個の球を石英で作り、秤量し、分銅の代りに用いて、真空中で螺旋の伸びと荷重の關係を測定した。(皿は石英製 290mg) 石英を分銅の代用にしたのは、浮力による補正を容易にした爲で、第 21 圖及び第 24 表の如く伸びと荷重の間には直線關係が得られ、感度は 1.4mm/1.0mg である。之を

第24表 荷重と伸びの關係

石英製皿 (mg)	石英球 (mg)	荷重 (mg)	伸 び (mm)	伸びの差 (mm)	感 度 (mm/mg)
290	—	290	39.82		1.41
290	82	372	51.49	11.53	1.40
290	99	389	53.87	2.38	1.41
290	164	454	63.05	9.18	1.38
290	225	515	71.45	8.40	1.40
290	250	540	74.99	3.54	

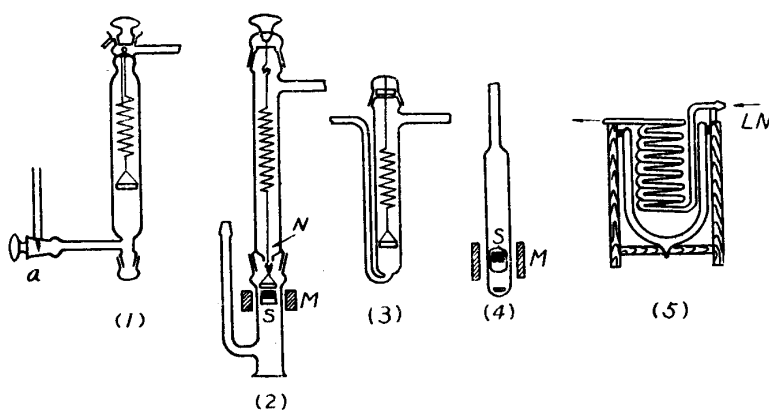
平均 1.40



第21圖 荷重と伸びとの關係

1/100 mm の副尺のついた右尺顯微鏡で測定するので、1/100 mm の伸びの變化は 0.000715mg の重量變化に相應する。

微量水分の試料採取には石膏の結晶水¹⁶⁾や水滴を 31 フラスコ中に入れ、減壓にして氣化し、その一部を採取する等色々工夫したが、大中博士が試みられたと言う次の方法が最も好都合であつた。即ちガラスで薄肉の細管を作り、約 12~15mm の長さに切り、之を秤量する。この細管内に水滴を入れ、そのまゝ兩端を熔封する。然る後再び秤量して熔封したガラス管の重量増加の分を水分とする。之を第 22 圖(4)の如き容器内に入れ、その上に靜かに磁石を封入した圓筒形封管 S を入れ、この容器を測定装置に接續する。10⁻⁵mmHg 迄排氣後、電磁石又は磁石 (内徑 72mm, 外徑 85mm, 高さ 53 mm) によつて容器の外から S を

第22圖 H_2O 定量装置

S: KS磁石鋼を封入したガラス封管

M: 磁石又は電磁石

LN: 液體窒素導入口

16) 宗宮尙行, 神森大彦, 白石眞三郎: 鐵鋼, 29 (1943), 863.

17) 有井癸己雄: 固體による氣體の吸着, (1940).

18) 大中都四郎, 中川順太: 住友金屬製鋼研究報告, No. 1539 (1944).

上下してガラス管を破碎する。第 25 表にこの検定結果を示す。最初第 22 圖 (1) の吸収管を用いたが、第 25 表に明かな様に、検定する水分が多くなると吸収率が悪くなるので、コック a を

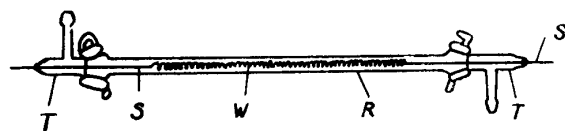
第 25 表 H_2O 定量装置の検定

	吸 収 管 (1)			吸 収 管 (3) *	
ガラス細管 (mg)	30.2	16.8	29.6	24.3	20.4
水の目方 (mg)	0.9	1.9	8.5	2.4	7.1
伸びの變化 (mm)	1.27	2.64	11.12	3.33	9.76
荷重に換算 (mg)	0.90 ₇	1.88 ₅	7.95	2.38	6.97
P_2O_5 の吸収率 (%)	100.8	99.2	93.5	99.2	98.2

* 液體窒素使用

設け、コック a の栓の孔に圖の様に溝を切り、吸収管を通過する速度を調節した。然るにこの栓の溝にはグリースが入込むので、同じ位置に栓をとめても毎回通過速度が必ずしも等しくはならないので、第 22 圖 (2) の様な吸収管に改めた。(2) の吸収管には圖の様な封込み N を設け、ガスの通路を狭ばめて、この通過口に P_2O_5 を入れた皿を保持出来る様に、封管 S (磁石を封入したもの) を電磁石で持上げ、吸収が終る迄 P_2O_5 の入った皿をこの位置に保持する。S は (4) と同様に KS 鋼片 (21mm ϕ ×15mm) をガラス管に封入した封管である。併し乍ら著者らの他の実験⁷⁾ で明かになったが、 P_2O_5 の吸収速度はかなり速かであるから、特に封込み N の必要もなく、却つて S を上下する度毎に石英の吊下げ用かぎの接點がずれて零點の狂いが大になるので、微量な變化に對して正確を缺く。従つて (3) の様な吊下用接點を全然用いず、吸収管の石英製の蓋に秤り及び皿を熔接して正確を期した。(3) は最初液體窒素中に浸し、水分を吸収管内に凝固させた後、液體窒素を取除いて蒸發させ、水分を吸収させた。検定用の水の場合は水分として定量される量が多いので液體窒素を必要とするが、真空加熱法による水素定量の際は水蒸氣として抽出される水素は極めて少く、且 P_2O_5 を通過する速度が遅い様であるから、液體窒素の必要はなく、室温のまま定量した。検定用の水の場合も第 22 圖 (4) の容器を (5) の様な装置で、液體窒素で糊状にしたアセトン又はアルコールを寒剤として用い、水の蒸發速度を遅くすれば、 P_2O_5 の吸収管は液體窒素に浸す必要はない。以上の實驗では水の蒸發速度や水蒸氣の吸収管を通過する速度を確實に測定出来ないで、どの位の通過速度以上では液體窒素を使用する必要があるのか明かでない。然し珪素鋼板の水素定量を行う際に、壓延したまゝの表面のスケールを除かないで、真空加熱法で H_2 を抽出すると、 H_2 の一部が水蒸氣として抽出されるが、 P_2O_5 の吸収による Spring Balance の伸びの變化は極めて緩慢に且つ長時間にわたる。一例を示すと D 級珪素鋼板 (No. 513) 33.214 gr の試料は 1,000°C, 12 hrs 抽出、全水素量 3.303 cc を得たが、7hr にわたつて Balance の伸びは 0.36 mm (=0.257mg=0.32cc) を得た。之によると此の種の水分定量には實驗室的には充分使用出来る。但し Spring Balance の缺點は感度をよくする程破損し易く、且實驗臺の振動に共振して測定に手間をとるので尙研究を要する。

そこで第 23 圖に示す様な外径 6mm の透明石英管にテレックス T の水冷キャップを設け、導線 S (徑 2mm のタングステン棒) を封込み、約 0.25mm 徑のタングステン螺旋 W を圖の様に



第23圖 水蒸氣分解器

W: タングステン螺旋 (0.25mm ϕ)
S: タングステン線 (2mm ϕ)
T: テレックス製水冷キャップ
R: 透明石英管 (6mm ϕ)

石英管内で加熱する水蒸氣分解装置を用い、水蒸氣として抽出される H_2 を $W + 2H_2O = WO_2 + 2H_2$ の反應によつて分解し、 H_2 としての定量を試みた。タングステンを選んだのは酸化速度が早い爲であるが、結果は次表に示す様に思はしくなかつた。

ガラスの目方	33.4mg
水の目方	4.2mg
(H_2 換算量)	5.23cc

測定 H_2 量 1.98cc次に Wöhler, Prager¹⁹⁾ 兩氏による前式の平衡實驗の結果を示す.

$K = P_{H_2O}/P_{H_2}$	0.65	0.82	0.99	1.29
$T^\circ C$	828	868	941	1,036

Speight, Cook 兩氏²⁰⁾ は金屬マンガン ($950^\circ C$) 及び低炭素 Ferro-Mn ($750^\circ C$) を用いて水蒸氣を分解させている. 之は青山, 岡兩博士²¹⁾ の金屬マンガンの酸化還元平衡の研究結果によつても, タングステンに比し, 遙かに平衡値 P_{H_2O}/P_{H_2} が小さい. 即ち

$Mn + H_2O \rightleftharpoons MnO + H_2$					
$K_p = \log P_{H_2}/P_{H_2O}$	3.788	4.305	4.654	5.295	6.078
$T^\circ C$	1,460	1,341	1,271	1,161	1,048

兩博士の測定結果から, Mn の溫度を下げると, 反應は右に進むことが豫想されるが, 本目的には反應速度が問題になるので, 適當な溫度及び Mn は蒸氣壓が高く, Mn が低溫部に凝着すると, ガス吸収の怖れもあるのでこの點を目下検討中である. Mn による吸収は H_2 は CO 程大きくないので, H_2 のみを目的とする場合は極めて有効な分解が期待出来る様である.

5. 炭化水素としての H_2

眞空加熱法による抽出ガス中には鐵鋼中の C と反應して生成される炭化水素の存在が考えられる. その化合物の形は確かめられていないが, $(CO_2 + CO + H_2)$ の和が抽出ガス量より大きいことがある. 之は大部分 CH_4 の存在の爲と考えられる.

CO , H_2 , CH_4 共存ガスの定量²²⁾ はガス分析中最も困難なもの、一つと言はれているが, 今眞空加熱法により抽出されるガス中の可燃性ガス成分を CO , H_2 , CH_4 と假定し, 抽出ガス中の CO_2 を先づ KOH 溶液に吸収させた残りに, 電解酸素を加えて燃焼させ, 燃焼による容積減少を V_c , 燃焼のため生成した CO_2 を KOH 溶液に吸収させ, その容積減少を V_k とし, 更に電解水素を加えて残りの O_2 と燃焼させ, 加へた酸素量から之を差引いたもの, 即ち CO , H_2 , CH_4 の燃焼に消費された酸素量を V_0 とすれば,

$$\begin{aligned} H_2 &= V_c - V_0 \\ CO &= \frac{1}{3}(4V_k + V_c - 3V_0) \\ CH_4 &= V_k - (CO) \\ \Sigma H_2 &= \frac{1}{3}(V_c - 2V_k + 3V_0) \quad \text{となる.} \end{aligned}$$

依つて第 19 圖に示す様に電解水素發生用器を設け, CO_2 , CO , H_2 の和が抽出ガス量より大きい場合は, 更に前述の様に H_2 を加えて, 残りの酸素量を測定し, 加えた酸素量との差を消費酸素 V_0 として, 前記の CH_4 の共存を考えた計算式から H_2 及 CH_4 を算出する. この方法は極めて簡単であるが, 燃焼ピペット内に凝結する水分が増大して, 水銀をぬらすのが缺點である. 學振法ではこの O_2 をピロガロール溶液で吸収させることになつてゐるが, ピロガロール溶液による O_2 吸収は溫度により著しい變動があり, $15^\circ C$ 以下では吸収速度が減じて, Hanser²³⁾ 氏によると $7^\circ C$ 以下では吸収し難いので, 不便であり一定値を得難い.

CO , H_2 及び CH_4 の定量法には白金又は酸化銅による分別燃焼法がある. 本改良法に於ては第 20 圖に示す様に白金螺旋による緩燃ピペットを用いてゐるので, Levy²⁴⁾ 氏による白金線による定量を試みた. 即ち赤熱の溫度に保持した白金上では H_2 は完全に酸化され, CO は一部, CH_4 は少しも酸化されないと云う. 依つてこの方法により H_2 及び CO の一部を定量し, 残り

19) Mellor, J. W.: Inorganic and Theoretical Chemistry. LXI (1931), 689, 730.

20) Speight, G. E. and R. M. Cook: J. Iron Steel Inst. 160 (1948), 397.

21) 青山新一, 岡 好良: 日化 53 (1932), 417.

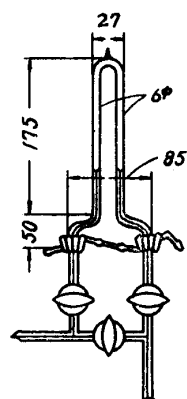
22) 渡瀬武男: 日化, 54 (1934), 103.

23) Hauser: Bull. Soc. Chem. 33 (1925), 1175. [前述 10) 176頁参照].

24) Levy: J. Gas Lighting, 122 (1913), 122. [前述 10) 228頁参照].

のガスを白熱した白金線上に通じ、 CO 、 CH_4 を完全に酸化させる。前述の様に酸化による容量減少を V_c 、生成した CO_2 の量を V_k とすれば $\text{CH}_4 = (2V_c - V_k)/3$ となる。但しこの方法の缺點は鐵鋼中から抽出されたガスの組成は CO 及び H_2 が大部分を占めるので、赤熱した白金上で酸化すると燃焼熱によつて、白金線の温度が上昇し、赤熱状態に保つ事が困難な爲に CH_4 の一部が酸化する怖れがある。

従つて酸化銅による分別燃焼法を検討中である。即ち Bunell²⁵⁾ 及び Stevenson, Speight²⁶⁾ 氏の様に、内径 4mm の透明石英管内に第 24 圖に示す様にメルク製有機觸媒用酸化銅を入れ、

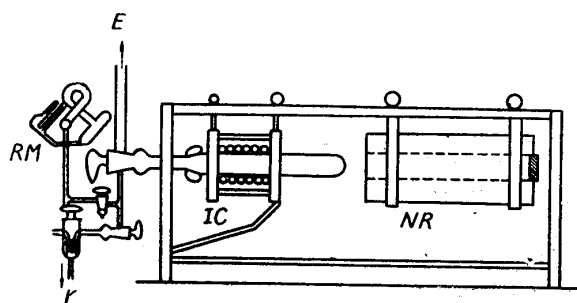


第24圖 分別燃焼用
酸化銅容器

270~290°C に豫め加熱した爐を挿入して加熱し、ガスを通ずると CO 及び H_2 は完全に酸化し、 CH_4 は作用を受けない。従つて CH_4 の酸化には 950~1,000°C に加熱した他の爐を用いて酸化させる。この方法は爐を2つ用意し、入替える操作が面倒であるから、酸化銅による 950~1,000°C に於る酸化の代りに、 CH_4 のみは白熱白金線上で酸化させる方法と比較検討中であるが、前述の様に使用している白金線の径が小さいため切斷し易く、尙工夫を要する段階にある。分別燃焼法の検討も必要であるが、 CH_4 として抽出される水素の量は試料の加熱条件によつて異なる様に思はれるので、 CH_4 の生成を出来るだけ防止する様な試料の加熱法が希ましい。現在試料を急熱しているが、 CH_4 の發生條件が未だ明かにされていない爲尙検討中である。

6. そ の 他

試料の加熱装置は堅型より第 25 圖の様な横型が便利である。本研究室では學振法制定後も横型を使用しているが、堅型と比較検討の結果、横型は堅型の様にグリースがとける心配もなく、



第25圖 試料加熱装置

- NR: 加熱用ニクロム抵抗爐
- IC: 熔解用高周波誘導爐コイル
- RM: 回轉式 McLeod 眞空計
- E: ガス抽出ポンプに連結
- r: 油廻轉ポンプに連結

横型は石英管の一部だけが加熱されるので、水冷キャップの故障も少く、且石英管が堅型より短くて使い易い。グリースの影響を考え且水冷キャップを避けて接着剤で摺合せ部分を密着させる方法や、試料の輻射熱を防止する爲に石英管を或る角度曲げて使用する改良法が出ているが、寧ろ水冷キャップを用い、グリースを用いた眞直ぐな石英加熱管の方が使い易い。

McLeod Gauge は微量なガス漏れを探す場合に便利である。一晝夜に $5 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 位の漏洩はテスラーコイルで發見するには經驗を要するからである。従つて McLeod Gauge は必要であるが、試料操入後油廻轉ポンプ（必要なら水銀擴散ポンプ）で 10^{-3} mmHg 迄排氣する

場合は、この McLeod Gauge を用うるよりは回轉 McLeod Gauge を用いた方が簡單で、測定にも時間をとらず極めて便利である。(第 25 圖参照) 之は常溫に於る水素の逸出を防止する爲に特に考慮するべきことである。

7. 結 語

水銀擴散ポンプ及び水銀滴下ポンプの排氣能力を測定し、ガス捕集用には兩ポンプを出来るだけ密接させて、水銀滴下部分を改良すると、少くとも 7cc のガスは 30 min 間に充分捕集し得る。従つてガス抽出用には別に水銀擴散ポンプと適當なガス溜を設け、之を 2~3 組用意すれば、

25) Bunell: U. S. Bur. Mines, Bull. 197 (1926), 46. [前述 10) 233頁参照].

26) Stevenson, W. W. and G. E. Speight: J. Iron Steel Inst. Seventh Report (1937), 65.

ガス抽出に 1hr 以上かかる場合でも、ガス捕集には 30 min で出来るので、分析能率を向上させる事が出来る。

この他装置は横型の爐を用い、回轉 McLeod Gauge で簡便且迅速に眞空度を測り、水素の常溫逸出を防止し、ガス捕集器を簡易化し、爆發ピペットを燃焼ピペットに替え、吸収速度の速い吸収ピペットを考案した。

H_2O 及び CH_4 として抽出される水素の定量については種々試みたが、 H_2O は Speight, Cook²⁰⁾ 兩氏の加熱したマンガン又は Ferro-Mn によつて分解させる方法に期待出来、 CH_4 は生成される量が少い上に、定量が煩雜であるから出来るだけ發生しない様な加熱法を研究中である。

最後に日本學術振興會第 19 小委員會が歐米に先んじて鐵鋼のガス問題を採りあげ、既に 15 年前にその定量法を規格化された事に對し、又詳細にその経過を記録し、公開された事に對して改めて當時の委員長俵國一先生に敬意を表し、且同先生より絶えざる御指導と御激勵を賜つた事に對し、深甚の謝意を表するものである。

尙本實驗に用いた種々なガラス及び石英製の實驗装置については、面倒な要求に單に精巧なその製作を奉仕されただけでなく、長年にわたりよき示唆を與えられた東北大學金屬材料研究所技官二瓶武雄氏に心から謝意を表するものである。